



Offenlegungsschrift 2 004 303

Aktenzeichen: P 20 04 303.2

Anmeldetag: 30. Januar 1970

Offenlegungstag: 13. August 1970

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 31. Januar 1969

Land: Frankreich

Aktenzeichen: 6902062

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Merkaptomethylsulfiden

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Courbevoie (Frankreich)

Vertreter: Lewinsky, Dipl.-Ing. Dipl. oec. publ. L., Patentanwalt, 8000 München

Als Erfinder benannt: Esclamadon, Christian; Signouret, Jean-Baptiste; Billère;
Labat, Yves, Pau (Frankreich)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2004303

Dipl.-Ing. Dipl. oec. publ.

DIETRICH LEWINSKY

PATENTANWALT

8 München 21 - Gotthardstr. 81

Telefon 56 17 62

30. Januar 1970

595C-IV/La

Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine

"Verfahren zur Herstellung von Merkapto-methylsulfiden"

Priorität vom 31. Januar 1969 aus der
französischen Patentanmeldung Nr. 69 02 062 (Seine)

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Merkapto-methylsulfiden und besonders von solchen Verbindungen, deren Sulfid-Gruppen sich in α -Stellung zu den endständigen Thiolgruppen befinden. Es handelt sich besonders um Verbindungen, die durch die allgemeine Formel $A-T_n-R-S-C(R')_2HS$ wiedergegeben werden können, in der R ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 1-12 Kohlenstoffatomen ist; er kann ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aryl-Rest sein; er kann auch divalente Gruppen (T_n) tragen, wie Thioäther, Äther oder jene andere funktionelle Gruppe, die nicht mit H_2S reagiert; n kann Werte von 0 bis 20 haben; A kann sein: Wasserstoff, Alkyl, Thiol- oder Thioäther; R' kann sein: Wasserstoff, ein gesättigter oder ungesättigter Alkylrest, ein gesättigter oder ungesättigter Cycloalkylrest oder ein Arylrest.

Die Merkapto-methylsulfide sind technisch sehr wertvolle Produkte. Die gleichzeitige Anwesenheit von Sulfid- und von Thiol-Gruppen machen diese Produkte sehr reaktionsfähig

009833/2059

- 2 -

BAD ORIGINAL

und vielseitig einsetzbar. So kann die Mischung aus cyclisierten Polysulfiden, die nach der Oxidation der Merkaptosulfide erhält, ein gesuchtes Material zur Weichmachung von Schwefel. Die verschiedenen schwefelhaltigen Verbindungen, die man durch Reaktion von geschmolzenem Schwefel mit den Polysulfiden oder mit den Merkaptosulfiden erhält, sind vielseitig einsetzbar. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile können in weiten Grenzen variiert werden. Man kann den Schwefel sehr unterschiedliche Mengen an Weichmachern, z.B. 1 bis 99 %, beimischen. Je nach Zusammensetzung lassen sich plastischen Massen unterschiedliche Einsatzgebiete. Sie können ausgezeichnete Überzüge bilden, vor allem auf Beton, Kieselsteinen, Asphaltböden oder anderen ähnlichen Materialien; eine besonders praktische Anwendung ist die der Anbringung von Straßenmarkierungen; diese plastischen Massen können auch als Bodenbelag durch direkten Aufguß, eventuell mit einer Mischung mit Sand und/oder Kies verwendet werden, mit denen sie einen richtigen Zement bilden. Diese Produkte können auch als Dichtungen, Kitt oder Baumaterialien verwendet werden. Die schwefelhaltige Verbindung kann mit allen bekannten Mitteln modifiziert werden, die ihr eine bessere Adhäsion und Nichtbrennbarkeit verleihen. Man kann auch in den weichgemachten Schwefel (vor allem zum Zweck der Straßenmarkierung) Kügelchen von Kunststoff, Gummi oder von Glas oder auch geeignete Farbstoffe einarbeiten. Die Merkaptomethylsulfide sind Zwischenprodukte bei der Herstellung von biologisch aktiven Mitteln. Sie sind Ölmodifikatoren. Sie können auch überall anstelle von Merkaptanen eingesetzt werden.

Unter den Merkaptomethylsulfiden, die der allgemeinen Formel $A-T_n-R-S-CH(R')-SH$ entsprechen, sind zwei Verbindungen bekannt, bei denen $n=0$, A Wasserstoff, R' Wasserstoff und $R:CH_2$ oder C_2H_4 sind. Diese Verbindungen werden durch die Umsetzung

009833/2059

- 3 -

des Chlor-1-thia-2-propans oder -butans zu einem Merkaptan hergestellt. Das Chlor-1-thia-2-alkan wird hergestellt durch Einwirkung von Formaldehyd auf Methyl- oder Äthylmerkaptan und Behandlung des erhaltenen Produktes mit Thionylchlorid, oder auch durch Einwirkung von Chlor auf das Dialkylsulfid. Aber dieses Verfahren besteht aus drei Stufen; es verwendet Chlorierungsmittel, deren Handhabung nicht immer ganz leicht ist, dann der Ersatz dieser Mittel. Dieses Verfahren ist langwierig, kostspielig und nicht sehr bequem. Im übrigen ist es nur verwendet worden zur Herstellung der einfachsten Glieder der $R-S-CH_2-SH$, in denen R ein Methyl- oder Äthylrest ist. Nach diesem $R-S-CH_2-SH$, in denen R ein Methyl- oder Äthylrest ist. Nach diesem Verfahren kann man nicht alle Verbindungen der allgemeinen Formel herstellen, vor allem nicht Verbindungen mit Äther- oder Thioäther-Gruppen.

Es sind auch Merkapto-methylsulfide der allgemeinen Formeln $R-S(CH_2)_x-SH$ und $HS-(CH_2)_x-S-(CH_2)_x-SH$ bekannt, in denen x einen Wert höher als 1 hat. Diese Merkapto-methylsulfide liegen außerhalb des Rahmens der Erfindung, die Merkaptomethylsulfide betrifft, deren Sulfid-Gruppen sich in α -Stellung zu den endständigen Thiol-Gruppen befinden.

Es sind auch Merkapto-methylsulfide der allgemeinen Formel $A-T_n-R-S-CH(R')SH$ bekannt, bei denen R nur ein Kohlenstoffatom hat und die Gruppe CH_2 darstellt, T eine Thioäther-Gruppe, n gleich oder größer als 0 und A eine Thiol-Gruppe sind.

Diese Produkte und ihre Herstellung sind in zahlreichen Patentschriften beschrieben. Sie können durch die allgemeinen Formeln $HS(CH_2S)_nH$ oder auch $HS(CH_2S)_{n-2}CH_2S-CH_2SH$ dargestellt werden.

Diese Produkte wurden erhalten durch Einwirkung von H_2S auf eine wäßrige Lösung von Formaldehyd (amerikanische Patent-

009833/2059

schrift 3 056 841, französische Patentschriften 1.362 500 und 1 465 475). Man kann auch Dithiole der Formel $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{H}$ nach einem Verfahren herstellen, das darin besteht, Schwefelwasserstoff mit einem Glykol-polythioäther umzusetzen $\text{HO}(\text{CH}_2\text{S})_m\text{CH}_2\text{OH}$ ($m = n'+1$) (französische Patentschrift 1 542 457) die Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Glykolpolythioäther sind immer Formaldehyd und Schwefelwasserstoff.

So führen die bisher beschriebenen Herstellungsmethoden zu einer begrenzten Anzahl von Merkapto-methylsulfiden; bei diesen Methoden ist R immer eine einzige CH_2 -Gruppe und A eine Thiolgruppe.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man eine viel größere Reihe von Merkapto-methylsulfiden der allgemeinen Formel $\text{A-T}_n\text{-R-S-C(R')H-SH}$ herstellen, in der A, T, R, R' die oben angegebene Bedeutung haben.

Die Produkte der genannten Formel, in denen R mindestens 3 Kohlenstoffatome hat, während A Wasserstoff und $n = 0$ ist, sowie die Produkte, in denen R CH_2 ist, während A ein Thiolrest, n größer als 0 und T eine Thioäther-Gruppe sind, sind neue chemische Produkte.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Merkapto-methylsulfide besteht darin, ein Merkaptan-RSH oder ein Dimerkaptan $\text{R}_2\text{-R-SH}$ mit einem Aldehyd R'CHO (in dem R und R' die oben genannten Bedeutungen haben) umzusetzen und die so erhaltenen Halb- oder Di-halbmerkaptale mit H_2S zu sulfieren, die die allgemeine Formel haben R-S-CH(R')-OH und $\text{OR-CH-S-R-S-CH(R')-OH}$.

Theoretisch müßte die Linwirkung einer stöchiometrischen Menge Schwefelwasserstoff auf die Halb- oder Di-halbmerkaptale

zu zwei Typen folgender Produkte führen: $\text{RS-CH}_2\text{-SH}$ und $\text{HS-CH}_2\text{S-R-CH}_2\text{-SH}$.

Es wurde überraschend gefunden, daß im Verlauf der erfindungsgemäßen Reaktion man auch komplexere Produkte $\text{R-S-(CH}_2\text{S)}_n\text{H}$ und $\text{H(S-CH}_2)_n\text{S-R-S(CH}_2\text{S)}_n$ erhält, in denen n höher als 1 und bis zu 20 sein kann, Produkte, die aber auch in den Rahmen der Erfindung gehören.

Die Arbeitsweise besteht darin, das Merkaptan in stöchiometrischer Menge mit dem Aldehyd (d.h. 1 Mol Aldehyd pro Thiol-Funktion) unter Rühren umzusetzen; dann gibt man direkt in das Reaktionsgemisch, ohne das gebildete Halb- oder Dihalbmerkaptal zu isolieren, entweder unter Normaldruck oder in einem Autoklaven unter höherem Druck die notwendige Menge K_2S , um das Halbmerkaptal vollständig zu sulfieren.

Die Mischung aus Merkaptan und Aldehyd erfolgt bei Raumtemperatur oder bei einer Temperatur, bei der das Merkaptan flüssig ist. Man läßt während der exothermen Reaktion die Temperatur nach und nach ansteigen.

Die zweite Stufe besteht in der Sulfierung des Halbmerkaptals und wird ebenfalls unter heftigem Rühren durchgeführt. Sie erfolgt bei Temperaturen zwischen 20 und 90° C; die Reaktion kann bei Drücken zwischen 1 und 100 at erfolgen. Der pH-Wert kann zwischen 3 und 8 liegen; es ist besonders einfach der des Reaktionsgemisches. Die Zeit zur Sulfierung des Halb- oder Dihalbmerkaptals hängt davon ab, ob man unter Normaldruck oder unter höherem Druck arbeitet. Sie liegt im allgemeinen zwischen 1 und 16 Stunden und besonders zwischen 6 und 8 Stunden.

Es wurde gefunden, daß jede Änderung der Arbeitsbedingungen, wie Temperatur, Druck, pH, Reaktionszeit, Molverhältnis

- 6 -

009833/2059

BAD ORIGINAL

H_2S : Methylmercaptan einen Einfluß auf die Natur der erhaltenen Produkte haben, sowie auf ihre Mengenverhältnisse.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher Erläutern.

Beispiel 1

Herstellung des Methylmerkapto-1-thia-2-propans und des Methylmerkapto-1-dithia-2,4-pentans.

In einen Reaktor, der mit einer Eis-Nachsalz-Mischung gekühlt wird und mit Rührer, Kühler (gekühlt auf $-20^{\circ}C$) und Thermometer ausgestattet ist, gibt man 138 g (2,9 Mole) flüssiges Methylmercaptan und 250 g einer handelsüblichen Formaldehyd-Lösung mit einem Gehalt von 2,9 Molen Formaldehyd. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt auf $+7^{\circ}C$. Nach fünf-stündigem Rühren wird die Mischung homogen.

Die Reaktionsmischung wird 9 Stunden bei $70^{\circ}C$ mit H_2S gesättigt. Die organische Phase, die aus dem Rohprodukt besteht, wiegt 190g. Durch Festillation erhält man 70 g Methylmerkapto-1-thia-2-propan. Das Produkt hat folgende Kennzahlen:

Siedepunkt: $60^{\circ}C$ / 47 mm Hg

Brechungsindex: 1,55 bei $20^{\circ}C$.

Außerdem erhält man 50 g eines flüssigen Produktes mit Methylmercaptan-Funktion. Die Analyse dieses Produktes zeigt, daß man ein neues Produkt erhalten hat: das Methylmerkapto-1-dithia-2,4-pentan, das folgende Kennzahlen hat:

Siedepunkt: $60^{\circ}C$ / 0,15 mm Hg

Brechungsindex: 1,596 bei $20^{\circ}C$.

Beispiel 2

Herstellung des Methylmerkapto-1-thia-2-butans und des Methylmerkapto-1-dithia-2,4-hexans.

009833/2059

BAD ORIGINAL

In einen Reaktor, der in einem Eisbad gekühlt wird, gibt man 310 g (5 Mole) Ethylmercaptan und 416 g einer wässrigen Lösung, die 5 Mole Formaldehyd enthält. Die Reaktion ist exotherm. Die Temperatur wird 7 Stunden auf 20 bis 25° C gehalten. Dann sättigt man die homogene Lösung mit I_2S ; dies dauert bei 70° C zehn Stunden. Man gewinnt 330 g an organischer Phase. Die Destillation unter vermindertem Druck ergibt 125 g einer ersten Fraktion, die aus Methylmerkapto-1-thia-2-butan besteht, das folgende Kennzahlen hat:

Siedepunkt: 56° C / 15 mm Hg

Brechungsindex: 1,5345 bei 20° C

und 75 g einer zweiten Fraktion, die aus einem neuen Produkt besteht: dem Methylmerkapto-1-dithia-2,4-hexan, das folgende Kennzahlen hat:

Siedepunkt: 76° C / 0,4 mm Hg

Brechungsindex: 1,535 bei 20° C.

Beispiel 3

Herstellung des Methylmerkapto-1-thia-2-hexan.

In einen Reaktor, der mit Rührer, Kühler und Thermometer ausgerüstet ist, gibt man 100 g Methylmercaptan und 60 g Formaldehyd in Form einer handelsüblichen wässrigen Lösung. Man hält die Temperatur 3 Stunden auf 20 bis 25° C. Die Lösung wird homogen. Man sättigt dann die Lösung 10 Stunden bei 70° C mit I_2S , schänt die organische Phase und destilliert unter vermindertem Druck; man erhält 70 g Methylmerkapto-1-thia-2-hexan. Dieses neue Produkt hat folgende Kennzahlen:

Siedepunkt: 37° C / 1 mm Hg

Brechungsindex: 1,516 bei 20° C.

Beispiel 4

Herstellung des Dimethylmerkapto-1,4-thia-2-butan und des Dimethylmerkapto-1,7-dithia-2,5-heptan.

009833/2059

In einen Reaktor, der mit Rührer und aufsteigendem Kühler ausgerüstet ist, gibt man 141 g (1,5 Mole) Athandithiol und 3,15 Mole einer 30 %igen Formaldehydlösung. Die Mischung wird innerhalb von 5 Stunden von Raumtemperatur auf 40° C erwärmt. Die Lösung ist homogen. Dann leitet man in die wässrige Lösung einen Strom von H₂S, und zwar 7 Stunden bei 65° C. Die organische Phase wiegt 300 g. Man erhält durch Destillation:

120 g des neuen Dimerkapto-sulfids:

Dimerkapto-1,4-thia-2-butan mit folgenden Kennzahlen
Brechungsindex: 1,618,

und 100 g des neuen Dimerkapto-disulfids:

Dimerkapto-1,7-dithia-2,5-heptan mit folgenden
Kennzahlen: Brechungsindex: 1,634.

Beispiel 5:

Man führt die gleiche Reaktion wie im Beispiel 4 durch, ersetzt aber dabei das Merkaptan durch das Hexandithiol. Man erhält neben dem Dimerkapto-1,10-thia-2,9-decan noch komplexere Merkaptosulfide, die durch Destillation nicht abgetrennt werden konnten.

Beispiel 6

Dieses Beispiel beschreibt ein Verfahren zur Weichmachung von Schwefel oder geschwefelten Massen mit den oben erhaltenen Verbindungen.

Die Modifizierung der Eigenschaften des Schwefels kann man mit den erfindungsgemäßen Merkapto-methylsulfiden oder mit den polymeren Polysulfid-Dimerkaptanen durchführen, die man erhält, wenn man bei etwa 50° C in Gegenwart eines basischen Katalysators (z.B. eines Amins) das Dithiol und den Schwefel in annähernd stöchiometrischen Mengen miteinander umsetzt, oder auch mit den cyclischen Polysulfiden, die man aus den Merkapto-methylsulfiden erhält.

Um einen modifizierten, weichgemachten Schwefel zu erhalten, mischt man verschiedene Mengen von Merkapto-methylsulfiden oder linearen oder cyclischen polymeren Polysulfiden ihm zu. Die Mengen können je nach dem Verwendungszweck des modifizierten Schwefels 1 bis 99 % Weichmacher und 99 bis 1 % Schwefel betragen. Man erhitzt die Mischung unter heftigem Rühren etwa eine Stunde auf etwa 140 bis 180° C, um die Reaktion zwischen dem Weichmacher und dem Schwefel zu erleichtern. Nach der Reaktion kann der modifizierte Schwefel nach dem Abkühlen zerkleinert werden. Er sollte dann kurz vor seiner Verwendung wieder bis zur Verflüssigung erhitzt werden. Man kann ihn auch direkt als Film oder gemischt mit Kies anwenden, um so einen schwefelhaltigen Beton zu erhalten, der in der Kälte härtet.

30. Januar 1970
5950-IV/La

Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Merkapto-methylsulfiden, deren Sulfidgruppen sich in α -Stellung zu den endständigen Thiolgruppen befinden, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Merkaptan oder ein Dimerkaptan RSH bzw. HS-R-SH mit einem Aldehyd $\text{R}'\text{CHO}$ umsetzt und das so erhaltene Halb- oder Dihalbmerkaptal R-S-C(R')HOH und $\text{HO-C(R')H-S-R-S-C(R')H-OH}$ mit H_2S sulfiert, in denen R ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aryl-Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, der Thioäther, Äther-Gruppen oder jede andere funktionelle Gruppe haben kann, die nicht mit H_2S reagiert, R' Wasserstoff, ein gesättigtes oder ungesättigtes Alkylradikal, ein gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkylradikal oder ein Arylradikal sein kann, wobei diese Sulfierung bei Temperaturen zwischen 20 und 90° C, bei pH-Werten zwischen 3,5 und 9 und bei Drucken zwischen 1 und 100 at durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion zwischen dem Merkaptan und dem Aldehyd in flüssiger Phase stattfindet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Merkapto-methylsulfid direkt in dem Reaktionsgemisch hergestellt wird, das zur Herstellung des Halbmerkaptals geeignet ist.

- 11 -

009833/2059

BAD ORIGINAL

4. Merkapto-methylsulfid $A-T_n-R-S-C(R')H-Si$, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Sulfidgruppen in α -Stellung zu den endständigen Thiolgruppen befinden, in denen R ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sein kann, der auch noch folgende Gruppen T_n tragen kann: Thioäther, Äther oder jede andere funktionelle Gruppe, die nicht mit H_2S reagiert, n Werte von 0 bis 20 haben kann und A Wasserstoff, ein gesättigter oder ungesättigter Alkylrest, ein gesättigter oder ein ungesättigter Cycloalkylrest oder ein Arylrest sein kann.
5. Merkapto-methylsulfid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es das Merkapto-1-dithia-2,4-pentan ist.
6. Merkapto-methylsulfid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es das Merkapto-1-dithia-2,4-hexan ist.
7. Merkapto-methylsulfid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es das Merkapto-1-thia-2-hexan ist.
8. Merkapto-methylsulfid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es das Merkapto-1,4-thia-2-butan und das Dimerkapto-1,7-dithia-2,5-heptan ist.
9. Verfahren zur Weichmachung geschwefelter Massen, dadurch gekennzeichnet, daß man in sie einarbeitet Verbindungen nach Anspruch 1 bis 4 und sie mit den geschwefelten Massen etwa 1 Stunde bei 140 bis 180° C reagieren läßt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man in die geschwefelten Massen eine oder mehrere der neuen Verbindungen nach Anspruch 4 oder polymere Polysulfide einarbeitet, die man erhält, indem man bei etwa

009833/2059

50° C in Gegenwart eines basischen Katalysators, vorzugsweise eines Amins, äquimolare Mengen einer oder mehrerer dieser Verbindungen mit dem Schwefel reagieren läßt.

11. Plastische Schwefelmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 99 Gew.% einer oder mehrerer Verbindungen nach Anspruch 4 und 99 bis 1 % einer geschwefelten Masse enthalten und nach den Ansprüchen 9 und 10 hergestellt ist.

009833/2059

BAD ORIGINAL